

DT 3925220
JAN 1991

<p>91-000643/01 A14 F06 G02 H01 GOLD 29.07.89 GOLDSCHMIDT TH AG *DE 3925-220-C 29.07.89-DE-925220 (03.01.91) C08f-216/18 C08f-220/06 C08f-246 Copolymerisate used as thickener for dyes, bleaches, etc. - prepd. by emulsion polymerising (meth)acrylic acid, non-ionic vinyl monomer and macro-monomer C91-000278</p>	<p>A(4-F4A, 4-F11, 10-B3, 12-B1, 12-W10B) G(2-A3) H(1-B6) NO F CODES</p>
<p>A copolymer (I) is prepd. by emulsion polymerisation, at 60-90 °C, at pH 2.5-5, in an aq. medium and in presence of a free radical initiator, of: (a) 5-60 wt. % of (meth)acrylic acid; (b) 10-80% of a nonionic vinyl monomer; and (c) 2-60% of a macro-monomer of formula (II). $\text{CH}_2 = \text{CR}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_a(\text{C}_m\text{H}_{2m}\text{O})_b(\text{C}_p\text{H}_{2p}\text{O})_c\text{H} \quad (\text{II})$ R = H or Me; n, p = 2 or 3 and in the average molecule n and p have a max. value of 2.5; m = 10-18; a = 1-100; b = 1-10; c = 0-10.</p>	<p><u>USE/ADVANTAGE</u> (I) are used as thickeners in amt. of 0.05-5 wt. %, in aq. compsns. with pH at least 5.5, in paints and in crude oil recovery. (I) have better thickening properties at pH not below 5. Higher viscosities are obtd., or the same thickening effect is obtd. with a smaller amt. of thickener. The thixotropy index is lower, and compsns. prepd. with (I) behave as Newtonian liqs. (I) can be used to give aq. gels which can be cut, using smaller amts. of thickener. <u>PREFERRED COMPOSITION</u> (b) The vinyl monomer is an acrylic ester of a 1-4C alcohol, a vinyl ester with a 1-4C acid and/or N-vinylpyrrolidone. In (II); pref. R = H; n, p = 2; m = 10-16; a = 25-60; b = 2-4; and c = 1-5.</p>

DE3925220-C+

© 1991 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
128, Thoebalds Road, London WC1X 8RP, England
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,
Suite 401, McLean, VA22101, USA
Unauthorised copying of this abstract not permitted

This Page Blank (uspto)

①⑨ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ Patentschrift
①⑪ DE 39 25 220 C 1

②① Aktenzeichen: P 39 25 220.5-44
②② Anmeldetag: 29. 7. 89
④③ Offenlegungstag: —
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 3. 1. 91

⑤① Int. Cl. 5:

C 08 F 246/00

C 08 F 220/06
C 08 F 216/18
C 08 F 2/22
// C08F 220/10,
218/04,226/08,
220:06,216:18,
C09D 7/02,11/02,
D06L 3/02,
C09D 9/00,
C09K 7/00,
B01D 37/00,21/01

DE 39 25 220 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Th. Goldschmidt AG, 4300 Essen, DE

⑦② Erfinder:

Fock, Jürgen, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Esselborn,
Eberhard, 4300 Essen, DE

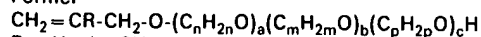
⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

EP 02 16 479 A1

⑤④ Als Verdickungsmittel für wäßrige Zubereitungen eines pH-Wertes > 5,5 wirkendes Copolymerisat und seine Verwendung als Verdickungsmittel

Als Verdickungsmittel für wäßrige Zubereitungen eines
pH-Wertes > 5,5 wirkendes Copolymerisat, erhältlich durch
Emulsionspolymerisation von

5 bis 60 Gew.-% Acryl- oder Methacrylsäure,
10 bis 80 Gew.-% eines nichtionischen Vinylmonomeren und
2 bis 60 Gew.-% eines Makromonomeren der allgemeinen
Formel



R = H oder CH₃,

n, p gleich oder verschieden und jeweils 2 oder 3, mit der
Maßgabe, daß im durchschnittlichen Molekül n und p einen
Wert von höchstens 2,5 haben,

m = ganze Zahl von 10 bis 18,

a = 10 bis 100,

b = 1 bis 10,

c = 0 bis 10,

wobei die Summe der Monomeren 100 Gew.-% betragen
muß,

in wäßrigem Medium bei einem pH-Wert von 2,5 bis 5 in
Gegenwart eines freie Radikale bildenden Initiators bei einer
Temperatur von 60 bis 90° C.

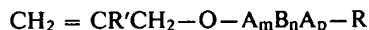
DE 39 25 220 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Copolymerisat, welches als Verdickungsmittel für wäßrige Zubereitungen verwendet werden kann, die einen pH-Wert von $>5,5$ aufweisen, und seine Verwendung als Verdickungsmittel.

- 5 Polymerisate, die pH-abhängig wäßrige Zubereitungen verdicken, sind aus dem Stand der Technik bekannt. In der EP-A1 02 16 479 werden im alkalischen oder saurem Medium wasserlösliche oder wasserquellbare Copolymere beschrieben, die bei einem pH-Wert von 7 aber unlöslich oder nicht wasserquellbar sind. Hergestellt werden sie durch die Polymerisation in Emulsion von

- 10 a) 0 bis 90 Gew.-% ethylenisch ungesättigten, ionischen Monomeren,
b) 0 bis 90 Gew.-% ethylenisch ungesättigten, hauptsächlich nichtionischen Monomeren,
c) 0,5 bis 100 Gew.-% eines Ethers der Formel



- 15 wobei R' H oder Methyl, A ein Propylenoxy- oder Butylenoxy-Rest, B ein Ethylenoxy-Rest, n gleich 0 oder eine ganze Zahl, in der Regel 1 bis 100, m und p jeweils 0 oder eine ganze Zahl kleiner als n und R eine hydrophobe Gruppe mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen ist, und
d) 0 bis 5 Gew.-% eines vernetzenden Monomeren, vorzugsweise eines copolymerisierbaren, polyethylenisch ungesättigten Monomeren.

- 20 Üblicherweise handelt es sich bei dem ionischen Monomeren a) um eine Vinylverbindung, besonders um Acryl- oder Methacrylsäurederivate, wobei im Fall der freien Säure deren Anteil an der Komponente a) 50 bis 100% beträgt. Das nichtionische Monomere b) enthält eine Vinylgruppe. In der Regel handelt es sich um ein Acrylat oder Styrolderivat. Bevorzugt werden als Komponente b) 50 bis 100 Gew.-% Alkylmethacrylat eingesetzt. Die Zugabe des vernetzenden Monomeren d) ist optional.

- Von besonderer Bedeutung ist der Ether c), denn durch die geeignete Wahl der Werte n, m, p und R ist es möglich, die Eigenschaften des Produktes gezielt zu beeinflussen. Dabei wird dem hydrophoben Rest R eine zusätzliche Verstärkung des Verdickungseffektes zugeschrieben. In der Regel enthält der Ether eine Polyoxyethylenkette B_n zwischen dem Allylrest und dem hydrophoben Rest R. Es können auch noch zusätzliche Polyoxypropylen- oder Polyoxybutylengruppen A_m oder A_p im Molekül vorhanden sein. Der hydrophobe Rest R enthält wenigstens 8 Kohlenstoffatome. Er kann aus einer Polyoxyalkylenkette aus Propylenoxid oder Butylenoxid bestehen, bevorzugt wird jedoch ein langkettiger Kohlenwasserstoffrest. So wird auch in den angegebenen Beispielen der EP-A1 02 16 479 nur die Verwendung von Kohlenwasserstoffresten offenbart.

- 35 Insbesondere werden Kohlenwasserstoffreste mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen, wie Octyl-, Lauryl- oder Stearyl-, Aralkyl-, wie z. B. 2-Phenylethyl-, Aryl-, wie z. B. Naphthyl-, Alkaryl-, wie z. B. Alkylphenyl- oder Cycloalkyl-Gruppen genannt.

- Es wird besonders darauf hingewiesen, daß Substituenten an diesen Resten auf keinen Fall den hydrophoben Charakter des Restes R beeinträchtigen dürfen, da sonst die durch den hydrophoben Charakter der Reste R hervorgerufene zusätzliche verdickende Wirkung verloren gehen soll.

- 40 Besonders bevorzugte Copolymerisate sind solche, die aus 20 bis 60 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, 5 bis 60 Gew.-% Ethylacrylat oder anderen Alkyl(meth)acrylaten und 2 bis 50 Gew.-% des Allylethers bestehen.

- Des weiteren sind Copolymerisate bevorzugt, die aus 20 bis 60 Gew.-% Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat oder 45 Acrylamid, 5 bis 60 Gew.-% Ethylacrylat oder Methylmethacrylat oder anderen Alkylmethacrylaten und 2 bis 50 Gew.-% des Allylethers bestehen.

- Die Polymerisation der Komponenten a), b), c) und d) liefert eine Emulsion, in der das Verdickungsmittel unlöslich und nicht gequollen vorliegt. Erst durch die Zugabe von Alkali oder Säure wird dann die gewünschte Verdickung der Emulsion erzielt.

- 50 Diese Copolymerisate können Molekulargewichte von weit über 0,5 Millionen erreichen, in der Regel liegen sie zwischen 1 und 5 Millionen. Um das Molekulargewicht auf einen Bereich von 100 000 bis 200 000 zu beschränken, in dem die gewünschten verdickenden Eigenschaften optimal sind, werden deshalb Kettenüberträger zugesetzt.

- Die Polymerisation wird in einer Emulsion bei einem pH-Wert durchgeführt, bei dem das Polymerisat 55 unlöslich oder ungequollen vorliegt. So kann das Polymerisat z. B. aus der Emulsion entfernt und getrocknet isoliert werden.

- Oftmals ist jedoch die Verwendung der wäßrigen Dispersion des Polymerisates vorteilhaft. Die Emulsion kann dann der zu verdickenden Lösung zugesetzt werden, wobei der pH-Wert zur Erzielung des gewünschten Verdickungseffektes vor oder nach der Zugabe zu der Zubereitung durch die Zugabe von Alkali, je nach 60 eingesetztem ionischen Monomeren, eingestellt wird.

- Die zu verwendende Menge des Verdickungsmittels beträgt in der Regel 0,05 bis 5 Gew.-% des Wassergehaltes der zu verdickenden Zubereitung.

- Die Copolymerisate sind von besonderer Bedeutung für das Verdicken wäßriger Medien, die Elektrolyte oder eine dispergierte Phase enthalten. Sie werden insbesondere zur Verdickung von Farben, Druckpasten für 65 Textilien, Bleichmitteln, Laugen der Farbfarbenentfernungszubereitungen benutzt. Weitere wichtige Anwendungen betreffen die Erdöl- oder Erzförderung. Sie dienen außerdem als Filtrationshilfen oder Flokkulationen.

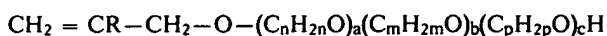
- Es zeigt sich jedoch, daß nicht für alle Anwendungen die erzielten Verdickungswirkungen ausreichend sind. Oftmals werden noch bessere Verdickungseffekte gewünscht, wobei aber gleichzeitig die Menge des zugesetz-

ten Verdickungsmittels möglichst gering bleiben soll.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, Copolymerisate zu finden, deren verdickende Eigenschaften bei einem pH-Wert von ≥ 5 noch wesentlich verbessert sind. Hierdurch soll es möglich sein, höhere Viskositäten als die bisher erreichten einzustellen oder aber den gleichen Verdickungseffekt mit weniger Verdickungsmittel zu erzielen. Zusätzlich wird für spezielle Anwendungen ein niedriger Thixotropieindex angestrebt, so daß sich die mit den Copolymerisaten hergestellten Zubereitungen wie Newtonsche Flüssigkeiten verhalten.

Überraschenderweise konnte diese Aufgabe durch ein Copolymerisat, erhältlich durch Polymerisation in Emulsion von

5 bis 60 Gew.-% Acryl- oder Methacrylsäure,
10 bis 80 Gew.-% eines nichtionischen Vinylmonomeren und
2 bis 60 Gew.-% eines Makromonomeren der allgemeinen Formel



R = H oder CH_3 ,

n, p gleich oder verschieden und jeweils 2 oder 3, mit der Maßgabe, daß im durchschnittlichen Molekül n oder p einen Wert von höchstens 2,5 hat,

m = ganze Zahl von 10 bis 18,

a = 10 bis 100,

b = 1 bis 10,

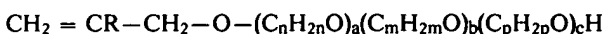
c = 0 bis 10,

wobei die Summe der Monomeren 100 Gew.-% betragen muß,

in wäßrigem Medium bei einem pH-Wert von 2,5 bis 5 in Gegenwart eines freie Radikale bildenden Initiators bei einer Temperatur von 60 bis 90°C, gelöst werden.

Als Monomere können sowohl Acryl- oder Methacrylsäure oder auch Mischungen beider verwendet werden. In dem zu polymerisierenden Comonomergemisch sind Acryl- oder Methacrylsäure oder deren Mischungen in einer Menge von 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf Comonomere, vorzugsweise in einer Menge von 20 bis 40 Gew.-% enthalten, das nichtionische Vinylmonomere wird in einer Menge von 10 bis 80 Gew.-% eingesetzt.

Von besonderer Bedeutung für die überraschenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Copolymerisate ist das in einer Menge von 2 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, im Monomerengemisch enthaltene Makromonomere der allgemeinen Formel



In dieser Formel ist R ein Wasserstoff- oder Methylrest. Bei den Makromonomeren handelt es sich somit um Polyoxyalkylenether des Allyl- oder Methallylalkohols. Dieser zeichnet sich vor allem durch hydrolytische Stabilität aus.

An die Hydroxylgruppe des Allyl- bzw. Methallylalkohols ist Ethylenoxid bzw. ein Gemisch von Ethylenoxid und Propylenoxid angelagert. Der Index n hat somit den Wert 2 im Falle der Anlagerung von Ethylenoxid bzw. 3 im Fall der Anlagerung von Propylenoxid. Wird ein Gemisch von Ethylenoxid und Propylenoxid angelagert, nimmt n im durchschnittlichen Molekül einen gebrochenen Zahlenwert an. Dabei soll die Bedingung erfüllt sein, daß im durchschnittlichen Molekül der Wert von n höchstens 2,5 beträgt, d. h. daß nicht mehr als 50% des Ethylenoxids durch Propylenoxid ersetzt sein dürfen. Die Gesamtzahl der Oxyethylen- und Oxypropyleneinheiten im durchschnittlichen Molekül beträgt 10 bis 100, vorzugsweise 25 bis 60. Liegen sowohl Oxyethylen- als auch Oxypropyleneinheiten vor, so können diese statistisch angeordnet sein.

Die Makromonomeren weisen einen mittel- oder endständigen Block aus Oxyalkyleneinheiten mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen auf. Vorzugsweise beträgt die Kohlenstoffanzahl 10 bis 14. Dabei sind 1 bis 5 dieser langkettigen Alkylenoxide an das Makromonomere angelagert. Besonders bevorzugt werden Makromonomere eingesetzt, die 2 oder 3 langkettige Oxyalkyleneinheiten besitzen.

Außerdem können an die hydrophoben Oxyalkyleneinheiten mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen 0 bis 10 Oxyalkyleneinheiten als hydrophile Endgruppen angelagert werden. Das Oxyalkylen kann Ethylenoxid oder Propylenoxid oder eine Mischung aus beiden sein.

Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Copolymerisat nach obiger Zusammensetzung, bei dem als nichtionisches Vinylmonomeres Acrylsäureester oder Vinylester oder N-Vinylpyrrolidon eingesetzt werden. Dabei weisen die Estergruppen 1 bis 4 Kohlenstoffatome auf. Man verwendet besonders Acrylsäureester, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylester der Acrylsäure. Als Beispiel eines besonders geeigneten Vinylesters ist Vinylacetat zu nennen. Diese nichtionischen Vinylmonomeren werden in einer Menge von 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Comonomerengemisch, eingesetzt. Bevorzugt ist die Verwendung von 40 bis 70 Gew.-% der nichtionischen Vinylmonomeren im Gemisch. Auch Acrylamid, Methacrylamid und Styrol können eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Copolymerisat, welches dadurch erhältlich ist, daß man als Makromonomeres eine Verbindung der genannten allgemeinen Formel einsetzt, in der R=H, n=2, m=10 bis 16, a=25 bis 60, b=2, 3 oder 4 und c=1 bis 5 ist. Bei dieser Zusammensetzung zeigt das erfindungsgemäße Copolymerisat die beste verdickende Wirkung in den jeweiligen Zubereitungen.

Es war für den Fachmann überraschend, daß ein Allyletherpolyoxyalkylen mit einem endständigen, aus hydrophoben langkettigen Alkylenoxideinheiten mit jeweils 10 bis 18 Kohlenstoffatomen bestehenden Block

eine Verstärkung der verdickenden Wirkung der damit hergestellten Copolymerisate hervorruft, da nach dem Stand der Technik die besondere verdickende Wirkung des Allylethercomonomeren durch hydrophobe Endgruppen mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen, die entweder von Alkylenoxidresten mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder vorzugsweise von Alkylresten gebildet werden, hervorgerufen wird. Überraschenderweise bewirkt die Einführung dieser Oxyalkyleneinheiten mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere 10 bis 14 Kohlenstoffatomen, in die Makromonomeren deutlich verbesserte Verdickungseigenschaften der erfindungsgemäßen Copolymerisate im Vergleich zu den im Stand der Technik offenbarten Copolymerisaten.

Besonders überraschend ist die zusätzliche Verbesserung des Verdickungseffektes, wenn an den hydrophoben Block aus langkettigen Alkylenoxideinheiten mit jeweils 10 bis 18 Kohlenstoffatomen kurze hydrophile Alkylenoxidreste angelagert werden. Im Vergleich zu den mit hydrophoben langkettigen Oxyalkylenresten mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen versehenen Makromonomeren bewirken die hydrophilen Reste aus 1 bis 10 Oxyethylen- und/oder Oxypropyleneinheiten nochmals eine Steigerung des Verdickungseffektes um 100%. Dies ist besonders überraschend, da im Stand der Technik eine Verbesserung der Verdickungseigenschaften auf den hydrophoben Charakter der Endgruppen zurückgeführt wird. Hier wird aber im Gegensatz dazu ein hydrophiler Charakter der Endgruppe erzeugt.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate sind durch Polymerisation in Emulsion erhältlich. Die Polymerisation in Emulsion wird im wäßrigen Medium in üblicher Weise bei einem pH-Wert von kleiner 5, insbesondere 2,5 bis 5, durchgeführt. Man setzt dabei dem wäßrigen Medium einen freie Radikale bildenden Initiator, wie z. B. peroxidische Verbindungen, insbesondere anorganische Persulfate, wie z. B. Ammoniumperoxydisulfat, zu. Die Polymerisationstemperatur beträgt 60 bis 95°C. Üblicherweise verwendet man zur Emulgierung des Monomerenmischungs bzw. des entstehenden Copolymerisates einen oder mehrere Emulgatoren. Besonders bevorzugt verwendet man ein Gemisch aus einem anionenaktiven und einen nichtionogenen Emulgator, wie z. B. ein Gemisch aus Alkylidodecylbenzolsulfonat und einem Oxyethylenether des Nonylphenols oder des Tridecylalkohols. Aufgrund der Wasserlöslichkeit mancher Monomeren kann die Polymerisation zunächst partiell auch in Lösung erfolgen.

Die Durchführung der Copolymerisation geschieht in einer dem Fachmann vertrauten üblichen Weise und ist nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Man erhält bei der Polymerisation in Emulsion eine feinteilige, stabile Dispersion des Copolymerisates. Zweckmäßig verwendet man solche Mengen an Comonomeren, daß man etwa 10 bis 30 Gew.-%ige Dispersionen (bezogen auf Copolymerisat) erhält. Die Copolymerisatdispersionen haben eine hohe Stabilität und können in konzentrierter Form in den Handel gebracht werden. Sie sind bei einem pH-Wert von < 5 niedrigviskos und weisen praktisch die Viskosität von Wasser auf.

Die durch Polymerisation in Emulsion erhaltenen erfindungsgemäßen Copolymerisate haben ein mittleres Molekulargewicht von 30 000 bis 2 000 000, insbesondere 100 000 bis 1 000 000, wobei die Molekulargewichte gelochromatographisch bestimmt worden sind.

Erhöht man durch Zusatz von basisch wirkenden Verbindungen, wie z. B. Alkalilauge oder Ammoniumhydroxidlösung, den pH-Wert der Dispersion über einen Wert von etwa 5,5, entsteht aus der milchigen Dispersion eine klare, farblose, hochviskose, kolloidale Lösung des Copolymerisates. Die Viskosität dieser Lösung hängt vom Aufbau des erfindungsgemäßen Copolymerisates und insbesondere von der Konzentration des erfindungsgemäßen Copolymerisates in dem wäßrigen System ab. Die erfindungsgemäßen Copolymerisate zeigen ein Maximum ihrer verdickenden Wirkung, wenn das Comonomerenmischungs etwa 25 bis 35 Mol-% der α,β -olefinisch ungesättigten Carbonsäuren enthält.

Von besonderem Einfluß ist Art und Aufbau des im Comonomerenmischungs enthaltenen Makromonomeren. Insbesondere wird die Viskosität durch die Anzahl der im Makromonomeren enthaltenen Oxyethylen- bzw. Oxypropyleneinheiten und der langkettigen Oxyalkyleneinheiten mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen sowie besonders durch die endständigen hydrophilen Oxyalkyleneinheiten beeinflusst. Eine maximale verdickende Wirkung wird erzielt, wenn die hydrophile Endgruppe aus 2 bis 5 Oxyalkyleneinheiten mit jeweils 2 bis 3 Kohlenstoffatomen besteht.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate eignen sich insbesondere zur Herstellung von wäßrigen Lösungen oder Dispersionen von Anstrichfarben, denen sie als Dispersion zugesetzt werden und die dann anschließend neutralisiert werden. Ferner können sie in kosmetischen Zubereitungen, als Flokkulantien oder bei der Erdölförderung Anwendung finden.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate sind bereits in sehr geringen Konzentrationen wirksam. Im allgemeinen genügt ein Zusatz von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, um die gewünschten hohen Viskositäten im pH-Bereich von $\geq 5,5$ zu erzielen.

Bei der pH-Wert-Einstellung zeigt sich, daß Alkaligenenionen zu hohen Thixotropieindices führen. Verwendet man dagegen Polyamine, insbesondere langkettige Polyamine, zur Neutralisation, wird dieser Effekt beseitigt.

Besonders bevorzugt verwendet man deshalb als alkalisch reagierende Substanzen Polyamine oder aminofunktionelle Polyoxyalkylene.

Insbesondere sind als alkalisch reagierende Substanzen aminofunktionelle Polyoxyalkylene des Glycerins oder Trimethylolpropan bevorzugt, deren endständige OH-Gruppen durch NH_2 -Gruppen ersetzt sind. Zur Herstellung dieser Polyoxyalkylenamine verwendet man als Startalkohol z. B. Glycerin oder Trimethylolpropan, setzt man Alkylenoxid um und funktionalisiert dann durch Aminolyse mit Ammoniak. Als Alkylenoxide können sowohl Ethylenoxid als auch Propylenoxid oder Mischungen der beiden verwendet werden. Solche aminofunktionellen Polyalkylenoxide haben ein durchschnittliches Molekulargewicht von 100 bis 2000 und enthalten 2 bis 50 Alkylenoxideinheiten.

Verwendet man Polyoxyalkylenamine zur Einstellung des pH-Wertes, verhalten sich die verdickten Zubereitungen zumindest angenähert wie Newtonsche Flüssigkeiten, d. h. durch die Verwendung der Amine zur Neutra-

lisation wird der Thixotropieindex verkleinert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung der Copolymerisate als Verdickungsmittel in wäßrigen Zubereitungen eines pH-Wertes von ≥ 5.5 in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zubereitung.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate sind schon beim Zusatz geringer Mengen hochwirksam und ermöglichen eine Reduzierung der üblicherweise verwendeten Mengen an Verdickungsmittel bei gleichem Verdickungseffekt. So ist in der Regel schon eine Zugabe von < 1 Gew.-% des erfindungsgemäßen Copolymerisates für die Erzielung des gewünschten Verdickungseffektes ausreichend.

Es ist außerdem möglich, durch Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymerisate wäßrige Zubereitungen in schnittfähige Gele zu überführen, wobei die zu verwendende Menge an Copolymerisat deutlich geringer ist als die nach dem Stand der Technik benötigten Quantitäten.

In den folgenden Beispielen werden die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymerisate und deren verdickende Eigenschaften näher erläutert bzw. gezeigt.

Beispiel 1A

Synthese eines Allylpolyethermakromonomeren (nicht erfindungsgemäß)

116 g Allylalkohol (ca. 2 Mol) und 14 g Kaliummethylat (ca. 0,2 Mol) werden in einem Druckreaktor mit einem zwangsfördernden Umlaufsystem sorgfältig mit Reinstickstoff gespült und auf 110°C erhitzt. Dann werden 4400 g (ca. 100 Mol) Ethylenoxid so schnell zugegeben, daß die Innentemperatur des Reaktors 120°C und der Innendruck 6 bar nicht überschreiten. Nach der vollständigen Zugabe des Ethylenoxids wird die Temperatur solange auf 115°C gehalten, bis ein konstant bleibender Druck das Ende der Reaktion anzeigt. Anschließend werden 960 g (ca. 4 Mol) Hexadecenoxid-1 zugegeben und über einen Zeitraum von 2 h bei 120°C erhitzt. In einem letzten Schritt werden nochmals 440 g (ca. 10 Mol) Ethylenoxid eingeführt und wiederum solange bei 115°C erhitzt, bis sich ein gleichbleibender Druck eingestellt hat. Schließlich werden restliche Monomere bei 80 bis 90°C unter Vakuum entfernt. Das Reaktionsprodukt wird mit Phosphorsäure neutralisiert, das Wasser durch Destillation im Vakuum entfernt und das gebildete Natriumphosphat unter Verwendung eines Filterhilfsmittels abfiltriert.

Die Hydroxylzahl der Produkte beträgt 23,2; bei Annahme einer Funktionalität von 1 entspricht dies einem Molekulargewicht von 2420. Der durch Bestimmung der Jodzahl ermittelte Gehalt an Doppelbindungen entspricht einem Gehalt von 82 Mol.-%.

Beispiele 2A bis 24A

Synthese verschiedener Allylpolyethermakromonomerer (nicht erfindungsgemäß)

Dem in Beispiel 1A beschriebenen Syntheseweg folgend werden weitere Allylpolyetherole hergestellt, deren Zusammensetzung und Molekulargewichte in Tabelle 1 wiedergegeben werden. Die Aufzählung der Alkylenoxide von links nach rechts geschieht in Übereinstimmung mit der Abfolge der Alkoxylierung des Allylalkohols mit der Ausnahme, daß Ethylenoxid und Propylenoxid im ersten Schritt auch als Mischung zur Anlagerung kommen können. Das angegebene Molekulargewicht wird durch Bestimmung der Hydroxylzahl und durch Annahme einer Funktionalität von 1 ermittelt.

Beispiel 1B

Copolymerisation eines Allylpolyethermakromonomers mit Methacrylsäure und Methylacrylat in wäßriger Emulsion (erfindungsgemäß)

Aus 240 g (ca. 0,106 Mol) des Allylpolyethermakromonomeren aus Beispiel 1A, 130 g des Ammoniumsalzes eines Octylphenolpolyethylenglykolsulfonates mit 9 Ethylenoxideinheiten, 360 g (ca. 3,9 Mol) Methacrylsäure, 640 g (ca. 7,4 Mol) Methylacrylat und 3000 g entgastem, deionisiertem Wasser wird unter Stickstoff mit einem scherkraftreichen Rührer eine Emulsion hergestellt. Die erhaltene Emulsion wird über einen Zeitraum von 2 bis 3 h zu 2100 g entgastem, deionisiertem Wasser gegeben, das 20 g einer 5%igen wäßrigen Lösung von Kaliumperoxydisulfat enthält. Die Temperatur des Reaktionsansatzes beträgt 80 bis 85°C . Nach der vollständigen Zugabe der Emulsion werden nochmals 28 g einer 5%igen wäßrigen Lösung von Kaliumperoxydisulfat zugegeben und die Temperatur für weitere 2 h bei 85°C gehalten. Die so hergestellte Dispersion hat nach Filtration einen Festkörpergehalt von etwa 20 Gew.-%, der Gehalt an Restmonomeren ist kleiner als 0,01 Gew.-%. Die Viskosität der Dispersion liegt bei etwa 5 mPas. Der pH-Wert liegt bei 4.

Durch Zugabe von Wasser wird die Dispersion auf einen Feststoffgehalt von 1% verdünnt. Nach Zugabe von 10%igem wäßrigen Ammoniak bis zur Einstellung eines pH-Wertes von 9 wird eine klare Lösung mit einer Viskosität von $> 10^6$ mPas (Brookfield-Viskosimeter: Spindel LV2 bei 3 Upm) erhalten.

Beispiele 2B bis 24B

Copolymerisation der Allylpolyethermakromonomeren aus den Beispielen 2A bis 24A mit Methacrylsäure und Methylacrylat in wäßriger Emulsion

Grundsätzlich wird die zu den Emulsionspolymerisaten 2B bis 40B führende Polymerisation gemäß Beispiel 1B ausgeführt. Die eingesetzten Allylpolyethermakromonomeren sind jedoch entsprechend den Beispielen 2A bis 24A von unterschiedlicher Zusammensetzung, zusätzlich ändert sich die Einsatzmenge. Ebenfalls ändert sich die Menge des eingesetzten Methylacrylats und der Methacrylsäure.

Die erhaltenen Dispersionen werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 1 bis 0,25 Gew.-% verdünnt; nach Zusatz von 10%igem wäßrigen Ammoniak wird die Viskosität mit einem Meßgerät nach Brookfield (Spindel LV2 bei 3 Upm) ermittelt. Der Thixotropieindex ergibt sich aus dem Verhältnis der Viskosität bei 3 und 30 Upm. Zusammensetzung und viskositäts erhöhende Wirkung der Emulsionspolymerisate werden in Tabelle 2A gezeigt.

Beispiele 25B bis 40B

Copolymerisation der Allylpolyethermakromonomeren aus den Beispielen 1A bis 19A mit verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren und Vinylmonomeren

Es wird verfahren wie in den Beispielen 1B bis 24B mit dem Unterschied, daß neben Methacrylsäure auch Acrylsäure und verschiedene Vinylmonomere in unterschiedlicher Menge zum Einsatz kommen. Die Zusammensetzung der Copolymerisate und deren verdickende Wirkung nach der Neutralisation werden in der Tabelle 2B beschrieben.

Legende:

AS Acrylsäure
MAS Methacrylsäure
MA Methylacrylat
EA Ethylacrylat
BA Butylacrylat
VAC Vinylacetat
NVP N-Vinylpyrrolidon
AAM Acrylamid
BDDA Butandioldiacrylat

Ermittlung des Viskositätsindex verschiedener Emulsionspolymerisate bei der Neutralisation mit einem aminofunktionellen Polyether.

Nach Verdünnung der Emulsionspolymerisation 1B, 7B, 8B, 22B und 23B auf eine Festkörperkonzentration von 0,25 Gew.-% wurde der pH-Wert mit Hilfe eines aminofunktionellen Polypropylenoxids mit der auf die Aminogruppen bezogenen Funktionalität von 3 und einem Molekulargewicht von ca. 400 (Jeffamin T 400 der Fa. Deutsche Texaco) auf 9 angehoben. Die Zusammensetzung der Copolymerisate, die Viskosität nach Brookfield bei 23°C mit der Spindel LV2 bei Umdrehungszahlen von 3 Upm und 30 Upm werden in der Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 1

Allylpolyetherol Beisp. Nr.	Ethylenoxid [Mol]	Propylenoxid [Mol]	α -Olefinepoxid C-Zahl	[Mol]	Ethylenoxid [Mol]	Molekular- gewicht aus OHZ
2A	50	—	4	7	2	2120
3A	50	—	8	2	3	2360
4A	50	—	10	2	5	2400
5A	50	—	12	2	—	2100
6A	50	—	12	2	5	2250
7A	50	—	14	2	—	2600
8A	50	—	14	2	5	2740
9A	50	—	14	4	—	2500
10A	50	—	14	4	5	2620
11A	25	19	14	2	—	2160
12A	25	19	14	2	5	2300
13A	42	6	14	2	—	2440
14A	42	6	14	2	5	2570
15A	50	—	16	2	—	2270
16A	50	—	16	2	1	2300
17A	50	—	16	2	2	2320
18A	50	—	16	1	5	2430
19A	50	—	16	3	5	2520
20A	50	—	14	5	5	2770
21A	10	—	16	2	5	1100
22A	100	—	16	2	5	4250
23A	50	—	18	2	—	2460
24A	50	—	18	2	5	2630

Tabelle 2A

Copolymer Beisp. Nr.	Allylpolyetherol Beisp. Nr.	Gew.-%	Methacrylsäure Gew.-%	Methylacrylat Gew.-%	Viskosität [mPas] 1%ig	0,25%ig	Thixotropie Index
2B	2A	15	27,5	57,5	30 ⁺)	—	—
3B	3A	15	27,5	57,5	150 ⁺)	—	—
4B	4A	15	27,5	57,5	225 ⁺)	—	—
5B	5A	15	27,5	57,5	220 000*)	1330*)	—
6B	6A	15	27,5	57,5	430 000*)	2780*)	—
7B	7A	15	27,5	57,5	> 10 ⁶ *)	6200*)	5,2
8B	8A	15	27,5	57,5	> 10 ⁶ *)	9950*)	6,4
9B	9A	15	27,5	57,5	> 10 ⁶ *)	4000*)	6,0
10B	10A	15	27,5	57,5	> 10 ⁶ *)	6800*)	5,9
11B	11A	15	27,5	57,5	1840*)	—	1,2
12B	12A	15	27,5	57,5	3200*)	—	—
13B	13A	15	27,5	57,5	> 10 ⁶ *)	5100*)	6,1
14B	14A	15	27,5	57,5	> 10 ⁶ *)	9500*)	5,6
15B	16A	15	27,5	57,5	> 10 ⁶ *)	6100*)	4,3
16B	17A	15	27,5	57,5	> 10 ⁶ *)	7200*)	4,7
17B	18A	15	27,5	57,5	120 ⁺)	—	—
18B	19A	15	27,5	57,5	> 10 ⁶ *)	8300*)	6,2
19B	20A	15	27,5	57,5	630 000*)	3500*)	5,0
20B	21A	15	27,5	57,5	210 000*)	1350*)	3,5
21B	22A	15	27,5	57,5	> 10 ⁶ *)	8550*)	5,3
22B	23A	15	27,5	57,5	370 000*)	2100*)	5,6
23B	24A	15	27,5	57,5	780 000*)	4000*)	6,0
24B	15A	15	27,5	57,5	> 10 ⁶ *)	4900*)	5,5

^{+) = Spindel LV3 des Brookfield Viskosimeters}

^{*) = Spindel LV2 des Brookfield Viskosimeters}

Tabelle 2B

5	Copoly- merisat Beisp. Nr.	Allylpolyetherol		ungesättigte Carbonsäure		Vinylmonomer		Viskosität [mPas]		Thixo- tropie Index
		Beisp. Nr.	Gew.-%	Typ	Gew.-%	Typ	Gew.-%	1%ig	0,25%ig	
	25 B	8 A	4	MAS	27,5	MA	68,5	170 000	900	2,8
10	26 B	8 A	6	MAS	27,5	MA	66,5	>10 ⁶	4800	3,5
	27 B	8 A	10	MAS	27,5	MA	62,5	>10 ⁶	5000	5,7
	28 B	8 A	20	MAS	27,5	MA	52,5	>10 ⁶	7900	5,5
	29 B	8 A	40	AS	27,5	MA	32,5	550 000	3000	—
15	30 B	8 A	60	MAS	27,5	MA	12,5	2	—	—
	31 B	1 A	15	MAS	5,0	MA	80,0	35	<5	—
	32 B	1 A	15	MAS	10,0	MA	75,0	130 000	780	4,2
	33 B	1 A	15	MAS	20,0	MA	65,0	>10 ⁶	7700	5,2
20	34 B	1 A	15	MAS	45,0	MA	40,0	310 000	5600	4,1
	35 B	1 A	15	MAS	60,0	MA	25,0	1600	—	—
	36 B	19 A	20	MAS	40,0	EA	40,0	75 000	—	—
	37 B	19 A	20	MAS	40,0	VAC	40,0	30 000	—	—
25	38 B	19 A	20	MAS	27,5	BA/NVP	34,5/23,0	100 000	—	—
	39 B	19 A	15	MAS	27,5	MA/AAM	47,5/10,0	150 000	880	—
	40 B	19 A	15	MAS	27,5	MA/BDDA	57,3/0,2	>10 ⁶	5000	5,0

30

Tabelle 3

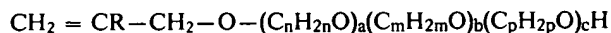
35	Copolymer Beisp. Nr.	Allylpolyetherol		Methacrylsäure Gew.-%	Methylacrylat Gew.-%	Viskosität [mPas] 0,25%ig	Thixotropie Index
		Beisp. Nr.	Gew.-%				
	1B	1A	15	27,5	57,5	1000	2,1
	7B	7A	15	27,5	57,5	980	1,5
	8B	8A	15	27,5	57,5	2600	2,3
40	22B	23A	15	27,5	57,5	1700	1,9
	23B	24A	15	27,5	57,5	2820	2,8

Patentansprüche

45

1. Copolymerisat, erhältlich durch Emulsionspolymerisation von
5 bis 60 Gew.-% Acryl- oder Methacrylsäure,
10 bis 80 Gew.-% eines nichtionischen Vinylmonomeren und
2 bis 60 Gew.-% eines Makromonomeren der allgemeinen Formel

50



R = H oder CH₃,

n, p gleich oder verschieden und jeweils 2 oder 3, mit der Maßgabe, daß im durchschnittlichen Molekül n und p einen Wert von höchstens 2,5 haben,

55

m = ganze Zahl von 10 bis 18,

a = 10 bis 100,

b = 1 bis 10,

c = 0 bis 10,

60

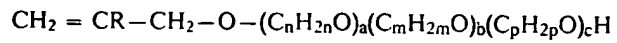
wobei die Summe der Monomeren 100 Gew.-% betragen muß,

in wäßrigem Medium bei einem pH-Wert von 2,5 bis 5 in Gegenwart eines freie Radikale bildenden Initiators bei einer Temperatur von 60 bis 90°C.

2. Copolymerisat nach Anspruch 1, welches dadurch erhältlich ist, daß man als nichtionisches Vinylmonomeres Acrylsäureester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest oder Vinylester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Säurerest und/oder N-Vinylpyrrolidon einsetzt.

65

3. Copolymerisat nach Anspruch 1 oder 2, welches dadurch erhältlich ist, daß man als Makromonomeres eine Verbindung der allgemeinen Formel



einsetzt, in der

R = H,

n = 2,

p = 2,

m = 10 bis 16,

a = 25 bis 60,

b = 2, 3 oder 4,

c = 1 bis 5

ist.

4. Verwendung der Copolymerisate nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche als Verdickungsmittel in wäßrigen Zubereitungen eines pH-Wertes $\geq 5,5$ in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zubereitung.

- Leerseite -

This Page Blank (uspio)